

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-35718

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平7-181753

(22) 出願日

平成7年(1995)7月18日

(71) 出願人

000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者

内山 充史

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(72) 発明者

武野 和太

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(72) 発明者

金子 浩

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(74) 代理人

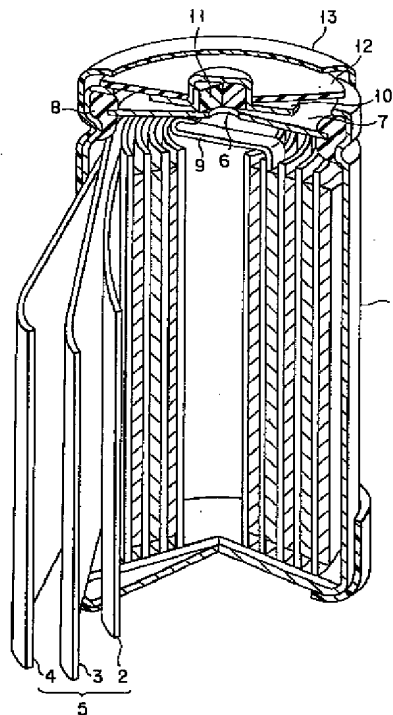
弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57) 【要約】

【目的】 結着剤及び導電剤を改良することにより大電流での充放電特性が改善され、過充電時及び過放電時の内圧上昇が抑制され、かつ簡単な方法で負極を作製できるアルカリ二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極2と、水素吸蔵合金、結着剤及び導電剤を含むペーストが充填された導電性基板からなる負極4と、前記正極2と前記負極4との間に介装されるセパレータ3と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ二次電池において、前記負極4の結着剤は、平均分子量が20万～100万のポリテトラフルオロエチレン及び平均分子量が200万～1000万のポリテトラフルオロエチレンを含み、かつ前記負極の導電剤は比表面積が700m²/g以上のカーボンブラックを主体とすることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、水素吸蔵合金、結着剤及び導電剤を含むペーストが充填された導電性基板からなる負極と、前記正極と前記負極との間に介装されるセパレータと、アルカリ電解液とを備えたアルカリ二次電池において、前記負極の結着剤は、平均分子量が20万～100万のポリテトラフルオロエチレン及び平均分子量が200万～1000万のポリテトラフルオロエチレンを含み、かつ前記負極の導電剤は比表面積が700m²/g以上のカーボンブラックを主体とすることを特徴とするアルカリ二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結着剤及び導電剤を改良したペースト式水素吸蔵合金負極を備えたアルカリ二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリ二次電池の一例であるニッケル水素二次電池は、活物質である水酸化ニッケルを含む正極と水素吸蔵合金粉末を含む負極との間にセパレータを介装して作製された電極群をアルカリ電解液と共に容器内に収納した構造を有する。前記二次電池では、通常、負極の容量を正極の容量に比べて大きくしている。前記二次電池を過充電にすると、正極の充電が先に終了し、前記正極から酸素ガスが発生する。このため、前記負極の水素吸蔵合金粉末表面のアルカリ電解液層が形成されている箇所とアルカリ電解液層が形成されていない箇所との境界面、つまり気相、液相、固相の三相界面で前記酸素ガスを水に還元することにより過充電時の内圧上昇の防止を図っている。一方、前記二次電池を過放電にすると、放電が先に終了した正極から水素ガスが発生する。この水素ガスを前記負極の前記三相界面で酸化して水に変換することにより過放電時の内圧上昇の防止を図っている。

【0003】ところで、前記負極は例えば、水素吸蔵合金粉末に例えばポリアクリル酸塩などの水溶性高分子結着剤及びポリテトラフルオロエチレンと、導電剤とを添加し、水の存在下で混練してペーストを調製した後、前記ペーストをパンチドメタルなどの導電性基板に塗布し、乾燥、圧延することにより製造される。このような負極は、水溶性高分子結着剤を含むためにアルカリ電解液が浸透しやすい。従って、前記負極は水素吸蔵合金粉末表面全体がアルカリ電解液層で覆われるため、三相界面がなくなり、前記負極を備えた二次電池は過充電時及び過放電時に内圧が上昇するという問題点があった。

【0004】このようなことから、強度を確保するために負極に添加されているポリテトラフルオロエチレンが高い撥水性を持つことに着目し、前記ペースト中のポリテトラフルオロエチレンの量を多くしたり、あるいは負

極の表面にポリテトラフルオロエチレンの懸濁液を塗布することにより撥水性を向上させて三相界面を増加させることが行われている。

【0005】しかしながら、負極中のポリテトラフルオロエチレン量を多くすると、ペーストの流動性及び粘着性が著しく低下するために、ペーストの導電性基板への塗布性が著しく損なわれる。

【0006】一方、表面にポリテトラフルオロエチレンを塗布して負極を作製する場合には、その内部の撥水性を向上させることが困難であるため、過充電時及び過放電時に前記二次電池の内圧上昇を十分に抑制することが困難であった。さらに、撥水処理工程が増えるために、前記二次電池の製造作業が複雑になるという問題点があった。

【0007】ところで、前記負極の導電剤としては、従来よりアセチレンブラック、金属粉末などが知られている。しかしながら、前述したような方法により撥水性が付与された負極は、絶縁性のポリテトラフルオロエチレンの量が増加されているため、このような導電剤により水素吸蔵合金粉末同士の導通を十分に向上させることが困難であった。その結果、前記負極は電気抵抗が大きくなるため、前記負極を備えた二次電池は大電流放電特性が低下する。また、このような導電剤をペーストに添加する代わりに水素吸蔵合金粉末表面を金属膜で被覆することにより合金粉末同士の導通を向上させる方法が知られているが、負極の製造工程が複雑になり、製造コストが高騰するという問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、結着剤及び導電剤を改良することにより大電流での充放電特性が改善され、過充電時及び過放電時の内圧上昇が抑制され、かつ簡単な方法で負極を作製できるアルカリ二次電池を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ二次電池は、正極と、水素吸蔵合金、結着剤及び導電剤を含むペーストが充填された導電性基板からなる負極と、前記正極と前記負極との間に介装されるセパレータと、アルカリ電解液とを備えたアルカリ二次電池において、前記負極の結着剤は、平均分子量が20万～100万のポリテトラフルオロエチレン及び平均分子量が200万～1000万のポリテトラフルオロエチレンを含み、かつ前記負極の導電剤は比表面積が700m²/g以上のカーボンブラックを主体とすることを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明に係るアルカリ二次電池（円筒形アルカリ二次電池）の例を図1を参照して説明する。図1に示すように負極端子を兼ねる有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3とペースト式負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製さ

れた電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に收容されている。中央に孔6を有する円形の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部が前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0011】次に、前記正極2、ペースト式負極4、セパレータ3および電解液について説明する。

1) 正極2

この正極2は、例えば、活物質であるニッケル化合物に導電材を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより製造される。

【0012】前記ニッケル化合物としては、例えば水酸化ニッケル、ニッケル酸化物等を挙げることができる。前記導電材は、コバルト化合物、金属コバルトから選ばれる少なくとも1種から形成される。前記コバルト化合物としては、例えば一酸化コバルト、三酸化二コバルト、水酸化コバルト等を挙げることができる。特に、一酸化コバルトか、もしくは水酸化コバルトからなる導電材は好適である。

【0013】前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

【0014】前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体等を挙げることができる。

【0015】2) ペースト式負極4

この負極4は、水素吸蔵合金粉末に結着剤と、導電剤とを添加した後、水の存在下で混練することによりペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に塗布し、乾燥した後、圧延することにより製造される。

【0016】前記水素吸蔵合金としては、格別制限されるものではなく、電解液中で電気化学的に発生させた水

素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。例えばLaNi₅、MmNi₅（Mmとは、La、Ce、Pr、Nd、Smなどのランタン系元素の混合物であるミッシュメタルを意味する）、LnNi₅（Ln；ランタン富化したミッシュメタル）、及びこれらのNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で置換した多元素系のもの、又はTiNi系、TiFe系のものを挙げることができる。中でも、一般式LnNi_xMn_yA_z（ただし、LnはLa、Nd、Ce、Prからなるミッシュメタル、AはAl、Coから選ばれる少なくとも一種の金属、原子比x、y、zはその合計値が4・8≦x+y+z≦5・4を示す）で表される多元素系の水素吸蔵合金を用いることが望ましい。このような水素吸蔵合金を含む負極は、充放電サイクルの進行に伴う微粉化を抑制するため、二次電池の充放電サイクル寿命が向上される。

【0017】前記結着剤は平均分子量が20万～100万の低分子量のポリテトラフルオロエチレンと、平均分子量が200万～1000万の高分子量のポリテトラフルオロエチレンと、他のポリマーとからなる。

【0018】前記他のポリマーは、アルカリ電解液に対する耐性を有することが望ましい。かかるポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の疎水性ポリマー、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）、例えばポリアクリル酸ナトリウム（SPA）などのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキシド等の親水性ポリマー、例えばラテックス等のゴム系ポリマー、ポリアクリルアミド（PA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレンオキシド（PEO）等を挙げることができる。中でも、ポリアクリル酸塩及びカルボキシメチルセルロースからなる混合ポリマーを用いることが好ましい。ポリアクリル酸塩はペーストの分散安定性を向上させる。一方、カルボキシメチルセルロースはペーストの導電性基板への密着性を向上させる。

【0019】前記平均分子量が20万～100万のポリテトラフルオロエチレンは、ペースト混練時に前記ペーストにかかるせん断応力により繊維化しにくいので結着性が低いものの高い撥水性を有する。かかるポリテトラフルオロエチレンの添加量は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対し0・1重量部～2・1重量部の範囲にすることが望ましい。これは次のような理由によるものである。前記添加量が0・1重量部未満になると、ポリテトラフルオロエチレンの総量が1・0重量部よりも少なくなり、前記負極の撥水性を向上することが困難になる恐れがある。前記添加量が2・1重量部を越えると、ポリテトラフルオロエチレンの総量が3・0重量部を越えて前記水素吸蔵合金の合金密度が低下し、前記負極の

容量が低下する恐れがある。より好ましい低分子量のポリテトラフルオロエチレンの添加量は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対して1.0重量部～2.0重量部である。

【0020】前記平均分子量が200万～1000万のポリテトラフルオロエチレンは、ペースト混練時に前記ペーストにかかるせん断応力により容易に繊維化するために高い結着性を有すると共に高い撥水性を有する。かかるポリテトラフルオロエチレンの添加量は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対し0.9重量部～2.0重量部の範囲にすることが望ましい。これは次のような理由によるものである。前記添加量が0.9重量部未満になると、前記負極の強度が低下し、電池組立て時に前記負極から水素吸蔵合金粉末が脱落する恐れがある。前記添加量が2.0重量部を越えると、前記ペーストの流動性、粘着性が低下するために前記ペーストの前記導電性基板への塗布性が損なわれる恐れがある。より好ましい高分子量のポリテトラフルオロエチレンの添加量は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対して1.0重量部～1.5重量部である。

【0021】前記ペーストには水素吸蔵合金粉末100重量部に対して平均分子量が20万～100万のポリテトラフルオロエチレンを0.1重量部～2.1重量部添加し、平均分子量が200万～1000万のポリテトラフルオロエチレンを0.9重量部～2.0重量部添加し、かつこれらの総量を1.0重量部～3.0重量部にすることが望ましい。ポリテトラフルオロエチレンの総量を前記範囲に限定したのは次のような理由によるものである。前記総量が1.0重量部未満になると、前記負極の撥水性を向上することが困難になる恐れがある。一方、前記総量が3.0重量部を越えると、前記水素吸蔵合金の合金密度が低下するために前記負極の容量が低下する恐れがある。前記ペーストには水素吸蔵合金粉末100重量部に対して低分子量のポリテトラフルオロエチレンを0.5重量部～2.0重量部添加し、高分子量のポリテトラフルオロエチレンを1.0重量部～1.5重量部添加し、かつこれらの総量を1.5重量部～2.5重量部にすることが更に望ましい。

【0022】前記他のポリマーは、ペースト中に水素吸蔵合金粉末100重量部に対し0.015重量部～2.0重量部添加することが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記他のポリマーの添加量を0.015重量部未満にすると、ペースト中に水素吸蔵合金粉末を安定に分散させることが困難になる恐れがあり、集電体に水素吸蔵合金粉末を強固に保持させることが困難になる恐れがあり、さらには前記圧延工程時に乾燥したペーストが集電体から剥離して負極を作製できなくなる恐れがある。一方、前記他のポリマーの添加量が2.0重量部を越えると、ペーストの分散安定性及び水素吸蔵合金粉末の保持力の向上を望めないばかりか、集電体

にペーストを塗布した際の塗布面の平坦性が損なわれる恐れがある。より好ましい他のポリマーの添加量は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.05重量部～1.0重量部である。

【0023】前記導電剤は、比表面積が700m²/g以上のカーボンブラックを主体とする。前記比表面積を700m²/g未満にすると、前記負極において水素吸蔵合金粉末同士の導通及び水素吸蔵合金粉末と導電性基板との導通が低下する恐れがある。より好ましい比表面積の範囲は800m²/g～1300m²/gである。

【0024】かかる比表面積を有するカーボンブラックは、粒径が10～30nmの炭素粒子（一次粒子）が二次凝集することにより形成された立体的鎖状構造を持つことが好ましい。かかる構造及び比表面積を有するカーボンブラックを含む負極は、水素吸蔵合金粉末同士の導通並びに水素吸蔵合金粉末と導電性基板との導通を飛躍的に向上させる。

【0025】前記カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、ケッチェンブラックを用いることが好ましい。かかる種類であって、かつ前記範囲の比表面積を有するカーボンブラックを含む負極は、負極容量を向上することができ、前記負極を備えた二次電池の電池容量を向上することができる。また、前記二次電池が過充電された際に正極から発生する酸素ガスと水素吸蔵合金粉末との反応性を向上することができるため、過充電時に電池内圧が上昇するのを抑制することができる。

【0026】前記導電剤の配合割合は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.1重量部～4重量部とすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記導電剤の配合割合を0.1重量部未満にすると、前記負極において前記導電剤の添加効果を十分に達成することが困難になる恐れがある。一方、前記導電剤の配合割合が4重量部を越えると、前記負極の単位体積当たりの水素吸蔵合金量が減少して大容量が得られなくなる恐れがある。より好ましい導電剤の配合割合は、水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.1重量部～2重量部である。

【0027】前記導電性基板としては、例えばパンチドメタル、エキスパンドメタル、金網等の二次元構造のもの、発泡メタル、網状焼結金属繊維などの三次元構造のもの等を挙げることができる。

【0028】3) セパレータ3

このセパレータ3としては、例えば、ポリアミド系合成樹脂繊維（例えばナイロン6, 6繊維など）からなる不織布、ポリオレフィン系合成樹脂繊維製不織布に親水性処理が施されたもの等を挙げることができる。前記ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。また、前記親水性処理としては、例えばプラズマ処理、スルホン化処理、親水基を持つビニルモノマーをグラフト共重合させる方法

等を挙げることができる。特に、前記ポリオレフィン系合成樹脂繊維製不織布に親水性処理が施されたものは、電解液保持性能が高く、かつ耐酸化性が優れていることから前記二次電池の高温保管時の自己放電が抑制されるため、好適である。

【0029】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム (NaOH) の水溶液、水酸化リチウム (LiOH) の水溶液、水酸化カリウム (KOH) の水溶液、NaOH と LiOH の混合液、KOH と LiOH の混合液、KOH と LiOH と NaOH の混合液等を用いることができる。

【0030】なお、円筒形アルカリ二次電池に適用して説明したが、角形アルカリ二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納される電極群は渦巻形に限らず、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【0031】

【作用】本発明のアルカリ二次電池によれば、水素吸蔵合金負極を構成するペースト中に高い撥水性を有するものの結着性の低い平均分子量が 20 万～100 万のポリテトラフルオロエチレンと、結着性が高い平均分子量が 200 万～1000 万のポリテトラフルオロエチレンとを含有する。かかるペーストは良好な流動性が維持され、優れた塗布性を有する。このため、前記ペーストを導電性基板に塗布することによって、内部を含む全体の撥水性が向上された負極を得ることができる。

【0032】また、前記負極のペースト中に導電剤として比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックを添加することによって、前記負極における水素吸蔵合金粉末同士の導通並びに水素吸蔵合金粉末と導電性基板との導通を良好にすることができる。その結果、前記負極において水素吸蔵合金粉末が効率良く利用され、充放電反応に関与する水素吸蔵合金粉末の表面積が増加するため、水素吸蔵合金粉末のガス反応速度を向上することができる。

【0033】従って、前記負極の水素吸蔵合金粉末は全体に亘って三相界面が形成され、かつ高いガス反応性を有するため、過充電時及び過放電時に正極から発生するガスを前記負極は速やかに吸収することができる。このため、従来法の表面にポリテトラフルオロエチレンの懸濁液が塗布された負極よりも簡単に作製され、かつガス吸収性能の優れた負極を備え、過充電時の内圧上昇を抑制することができるアルカリ二次電池を提供できる。更に、前記負極は、充放電反応に関与する水素吸蔵合金粉末の表面積が多いため、大電流放電特性が優れたアルカリ二次電池を提供することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

実施例 1

まず、 $\text{LmNi}_{4.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ を使用前にガス状水素を吸蔵放出させて微粉化し、200 メッシュパスの水素吸蔵合金粉末を用意した。つづいて、前記水素吸蔵合金粉末 100 g に、ポリアクリル酸ナトリウムを 0.5 g と、カルボキシメチルセルロースを 0.125 g と、導電材として比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ で、ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、商品名がケッチェンブラック EC のカーボンブラックを 1.0 g とを添加した後、平均分子量が 20 万～100 万の低分子量ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン (比重 1.28, 固形分 40 wt. %) を 1.95 ml (固形分換算で 1.0 重量部) と、平均分子量が 200 万～1000 万の高分子量ポリテトラフルオロエチレン (比重 1.5, 固形分 60 wt. %) を 1.11 ml (固形分換算で 1.0 重量部) と、水 60 ml とを添加し、ミキサーにより混練してペーストを調製した。得られたペーストを導電性基板としてのパンチドメタルに塗布し、80℃で乾燥後、ローラプレスにより加圧成形することにより負極を作製した。

【0035】一方、活物質である水酸化ニッケル粉末 90 重量部および導電材として一酸化コバルト粉末 10 重量部からなる混合粉体に、結着剤としてカルボキシメチルセルロース 0.3 重量部、ポリアクリル酸ナトリウム 0.3 重量部、ポリテトラフルオロエチレン 4 重量部添加し、これらに水を 60 重量部添加して混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストを導電性基板としてのニッケルメッキ繊維基板内に充填した後、乾燥し、成型することによりペースト式正極を作製した。

【0036】得られた負極と正極を用いて図 2 に示す試験セル A を組み立てた。すなわち、容器 21 内には、8 規定の KOH 溶液からなるアルカリ電解液 22 が収容されている。電極群 23 は、負極 24 を厚さが 0.2 mm のポリアミド製の不織布からなるセパレータ 25 を介して 2 枚の正極 26 で挟むことにより作製され、前記容器 21 内に収納されている。2 枚の押さえ板 27 は、その間に前記電極群 23 を挟持している。参照電極 28 は、前記容器 21 内の前記アルカリ電解液 22 に浸漬されている。

実施例 2

負極の導電材として比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ で、ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、商品名がケッチェンブラック EC のカーボンブラック (添加量は水素吸蔵合金 100 g に対して 1.0 g) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 2 に示す試験セル A を組み立てた。

実施例 3

負極の導電材として比表面積が $1300\text{ m}^2/\text{g}$ で、ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、

商品名がケッチェンブラックECのカーボンブラック

(添加量は水素吸蔵合金100gに対して1.0g)を用いたこと以外は、実施例1と同様な構成で前述した図2に示す試験セルAを組み立てた。

比較例1

負極の導電剤として比表面積が40m²/gのアセチレンブラック1gを用いた以外は実施例1と同様な構成で、前述した図2に示す試験セルAを組み立てた。

【0037】得られた実施例1～3及び比較例1の試験セルAについて、水素吸蔵合金1g当たり150mAの電流で充放電を繰り返し、10サイクル目の放電における負極電位の変化を測定し、その結果を図3に示す。

【0038】図3から明らかなように、実施例1～3の試験セルAは、放電時の負極の電位を長期間に亘って高く保つことができることがわかる。これは、高分子量のポリテトラフルオロエチレン及び低分子量のポリテトラフルオロエチレンを含む結合剤と、比表面積が700m²/g以上のカーボンブラックからなる導電剤を含むペーストから作製された負極を用いたからである。

【0039】これに対し、比較例1の試験セルAは、実施例1～3に比べて放電時の負極の電位が低いことがわかる。また、得られた実施例1～3及び比較例1の負極と前記正極との間に厚さが0.2mmのポリアミド繊維製不織布からなるセパレータを介して渦巻状に捲回して電極群を作製した。この電極群を圧力検出器を付けたアクリル樹脂製容器のAAサイズの空間に挿入し、この空間に8規定のKOH溶液からなる電解液を注液して封口し、図4に示すような試験セルB(容量1000mA

h)を組み立てた。

【0040】すなわち、試験セルBは、前記アクリル樹脂製のケース本体31とキャップ32とからなる電池ケースを備える。前記ケース本体31の中心部には、AAサイズの電池の金属容器と同一の内径及び高さを有する空間33が形成されている。前記空間33内部には、前記電極群34が収納され、さらに電解液が收容されている。前記ケース本体31上には、前記キャップ32がゴムシート35及びOリング36を介してボルト37及びナット38により気密に固定されている。前記キャップ32には、圧力検出器39が取り付けられている。負極リード40は、一端が負極に取り付けられ、かつ他端が前記ゴムシート35と前記Oリング36との間を通して導出されている。正極リード41は、一端が正極に取り付けられ、かつ他端が前記ゴムシート35と前記Oリング36との間を通して導出されている。

【0041】得られた実施例1～3及び比較例1の試験セルBについて、100mAの電流で15時間初充電を施した後、1Aの電流で0.8Vまで放電した。更に、1Aの電流で1.5時間充電した後、1Aの電流で0.8Vまで放電する充放電を50回繰り返し、50サイクル目の充電末期での最大内圧を測定し、その結果を表1に示す。なお、充電と放電、放電と充電との間にそれぞれ休止時間としての30分間のオープン状態を持たせた。

【0042】

【表1】

	カーボン種	比表面積 (m ² /g)	最大内圧 (kgf/cm ²)
実施例1	カーボンブラック	700	11.8
実施例2	カーボンブラック	800	8.6
実施例3	カーボンブラック	1300	7.4
比較例1	アセチレンブラック	40	18.3

【0043】表1から明らかなように、実施例1～3の試験セルBは、充放電サイクルの進行に伴う内圧上昇を抑制できることがわかる。更に、得られた実施例1～3及び比較例1の負極と前記正極との間に厚さが0.2mmのポリアミド繊維製不織布からなるセパレータを介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような電極群と7NのKOHおよび1NのLiOHからなる電解液を有底円筒状容器に収納して前述した図1に示す構造を有する理論容量が1000mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0044】得られた実施例1～3及び比較例1の二次電池について、100mAの電流で15時間初充電を施した後、1Aの電流で0.8Vまで放電した。更に、1Aの電流で1.5時間充電した後、1Aの電流で0.8Vまで放電する充放電を繰り返し、30サイクル目にお

いて1Aの電流で2時間充電する過充電試験を行って経過時間に対する電池内圧変化を測定し、その結果を図5に示す。

【0045】図5から明らかなように、実施例1～3の二次電池は、比較例1に比べて過充電時の内圧上昇幅が小さいことがわかる。このような負極のガス吸収特性の向上は、過充電時のみならず、逆充電時に前記正極から水素ガスが発生する場合でも同様な効果が達成されることが確認された。

実施例4～8

実施例1～3と同様な組成の水素吸蔵合金粉末100gに、ポリアクリル酸ナトリウムを0.5g、カルボキシメチルセルロースを0.125g、導電材としての比表面積が1300m²/gで、ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、商品名がケッチェンブラ

ックECのカーボンブラックを1.0gとを添加した後、平均分子量が20万～100万の低分子量ポリテトラフルオロエチレン及び平均分子量が200万～1000万の高分子量ポリテトラフルオロエチレンを下記表2に示すような割合（水素吸蔵合金粉末100重量部に対する割合）で混合して調製した懸濁液と、水60mlとを添加し、ミキサーにより混練してペーストを調製した。得られたペーストを導電性基板としてのパンチドメタルに塗布し、80℃で乾燥後、ローラプレスにより加圧成形することにより負極を作製した。

【0046】得られた負極と実施例1～3と同様な正極との間に厚さが0.2mmのポリアミド繊維製不織布からなるセパレータを介して渦巻状に捲回して電極群を作製した。この電極群を圧力検出器を付けたアクリル樹脂製容器のAAサイズの空間に挿入し、この空間に8規定のKOH溶液からなる電解液を注液して封口し、前述した図4に示す試験セルB（容量1000mAh）を組立てた。

従来例

負極の結着剤として平均分子量が200万～1000万の高分子量ポリテトラフルオロエチレン1.5重量部を含む懸濁液と、0.5gのポリアクリル酸ナトリウムと、0.125gのカルボキシメチルセルロースとを用いたこと以外は、実施例4～10と同様な負極を製造し

た。つづいて、前記負極の表面に高分子量のポリテトラフルオロエチレンの懸濁液を塗布し、乾燥することにより撥水処理を行った。

【0047】得られた負極と実施例1～3と同様な正極との間に厚さが0.2mmのポリアミド繊維製不織布からなるセパレータを介して渦巻状に捲回して電極群を作製した。この電極群を圧力検出器を付けたアクリル樹脂製容器のAAサイズの空間に挿入し、この空間に8規定のKOH溶液からなる電解液を注液して封口し、前述した図4に示す試験セルB（容量1000mAh）を組立てた。

【0048】得られた実施例4～8、比較例2～5及び従来例の負極について、ペーストの塗布状態を調べ、その結果を下記表2に併記する。また、前述した渦巻き形電極群を作製する際にこれらの負極から水素吸蔵合金粉末が剥離したか否かを調べ、その結果を下記表2に併記する。

【0049】また、得られた実施例4～8、比較例2～5及び従来例の試験セルBについて、0.3Cの電流で150%充電した後、1Cの電流で0.8Vまで放電する充放電サイクル試験を行い、50サイクル目の内圧を測定し、その結果を下記表2に併記する。

【0050】

【表2】

	高分子量の PTFE (重量部)	低分子量の PTFE (重量部)	総 量 (重量部)	ペースト 塗布状態	粉末剥離 の有無	内 圧 (kgf/cm ²)
比較例2	0.5	0	0.5	良好	剥離	12.0
比較例3	0	1.0	1.0	良好	剥離	5.8
実施例4	0.9	0.1	1.0	良好	なし	5.3
実施例5	1.0	2.0	3.0	良好	なし	4.2
実施例6	1.5	1.5	3.0	良好	なし	4.0
実施例7	2.0	1.0	3.0	良好	なし	3.7
比較例4	3.0	0	3.0	塗布不可	—	—
比較例5	0	4.0	4.0	良好	剥離	3.9
実施例8	2.0	2.0	4.0	良好	なし	3.5
従来例	1.5	0	1.5	良好	なし	5.0

【0051】表2から明らかなように、実施例4～8の負極は、ペーストの充填量が均一で、かつ渦巻き形電極群作製時の水素吸蔵合金粉末の剥離がないことから強度が高いことがわかる。また、これらの負極を備えた試験セルBは、充放電サイクルの進行に伴う内圧上昇を抑制できることがわかる。

【0052】これに対し、低分子量のPTFEのみを含む負極を備えた比較例3、5の試験セルBは、50サイクル目の内圧は比較的低いものの、脱落した水素吸蔵合金粉末量が多かった。一方、高分子量のPTFEのみを

少量含む負極を備えた比較例2の試験セルBは、50サイクル目の内圧が高く、脱落した水素吸蔵合金粉末量が多かった。また、比較例4のように高分子量のPTFEのみを多量に含むペーストは、粘度が高すぎたために導電性基板に塗布できなかった。

【0053】一方、従来例は、50サイクル目の内圧は低いものの、負極表面にポリテトラフルオロエチレンの懸濁液を塗布する作業が必要で負極の製造が繁雑であった。

実施例9～12

実施例1～3と同様な組成を有する水素吸蔵合金粉末100gに、ポリアクリル酸ナトリウムを0.5gと、カルボキシメチルセルロースを0.125gと、導電材として比表面積が800m²/gで、ケッチェン・ブラック・インターナショナル株式会社製、商品名がケッチェンブラックECのカーボンブラックを0.1g、1.0g、2.0g、4.0gとを添加した後、平均分子量が20万～100万の低分子量ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン（比重1.28、固形分40wt.%）を1.95mlと、平均分子量が200万～1000万の高分子量ポリテトラフルオロエチレン（比重1.5、固形分60wt.%）を1.11mlと、水60mlとを添加し、ミキサーにより混練してペーストを調製した。得られたペーストを導電性基板としてのパンチドメタルに塗布し、80℃で乾燥後、ローラプレスにより加圧成形することにより負極を作製した。

【0054】得られた負極と実施例1～3と同様な正極との間に厚さが0.2mmのポリアミド繊維製不織布からなるセパレータを介して渦巻状に捲回して電極群を作製した。この電極群を圧力検出器を付けたアクリル樹脂製容器のAAサイズの空間に挿入し、この空間に8規定のKOH溶液からなる電解液を注液して封口し、前述した図4に示す試験セルB（容量1000mAh）を組立てた。

【0055】得られた実施例9～12の試験セルBについて、100mAの電流で15時間初充電を施した後、1Aの電流で0.8Vまで放電した。更に、1Aの電流で1.5時間充電した後、1Aの電流で0.8Vまで放電する充放電を30回繰り返し、30サイクル目において5Aの電流で放電した際の電圧変化を測定し、その結果を図6に示す。なお、充電と放電、放電と充電との間

にそれぞれ休止時間としての30分間のオープン状態を持たせた。

【0056】図6から明らかなように、実施例9～12の試験セルBは、大電流放電特性が優れていることがわかる。特に、導電剤を水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.1～2.0重量部含む負極を備えた実施例9～11の試験セルBは、実施例12よりも大電流放電特性が優れていることがわかる。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように本発明のアルカリ二次電池によれば、充放電サイクルの進行に伴う内圧上昇を抑制することができ、大電流放電特性を大幅に改善することができ、かつ簡単な方法で負極を作製することができるという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る円筒形アルカリ二次電池を示す斜視図。

【図2】本発明の実施例1～3で使用される試験セルAを示す断面図。

【図3】本発明の実施例1～3における電極容量を変化させた際の負極電位の変化を示す特性図。

【図4】本発明の実施例1～12で使用される試験セルBを示す断面図。

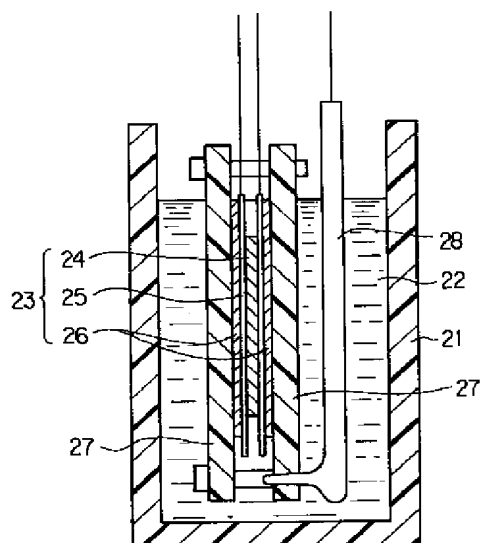
【図5】本発明の実施例1～3における電池内圧の経時変化を示す特性図。

【図6】本発明の実施例9～12における電池電圧の経時変化を示す特性図。

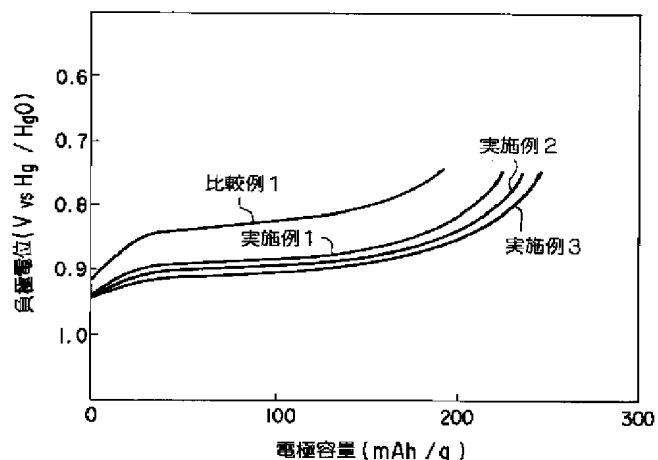
【符号の説明】

1…容器、2…正極、3…セパレータ、4…負極、5…電極群、7…封口板、8…絶縁ガスケット。

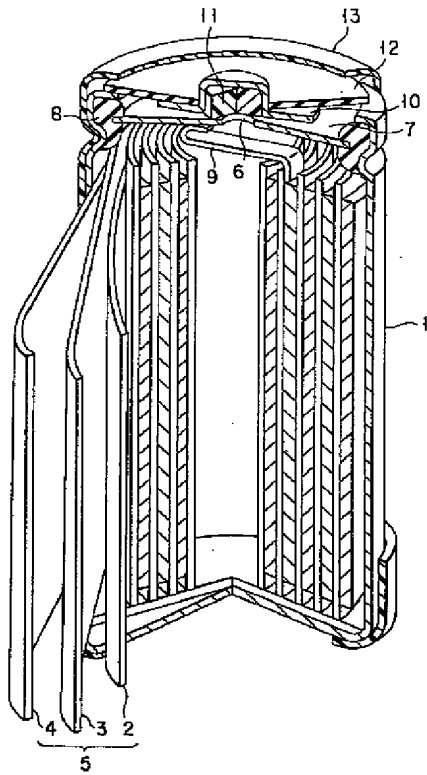
【図2】



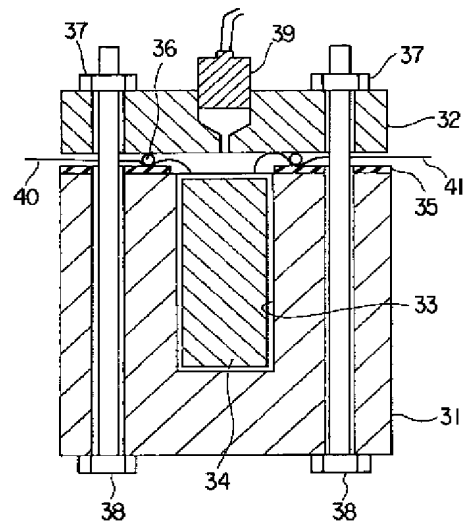
【図3】



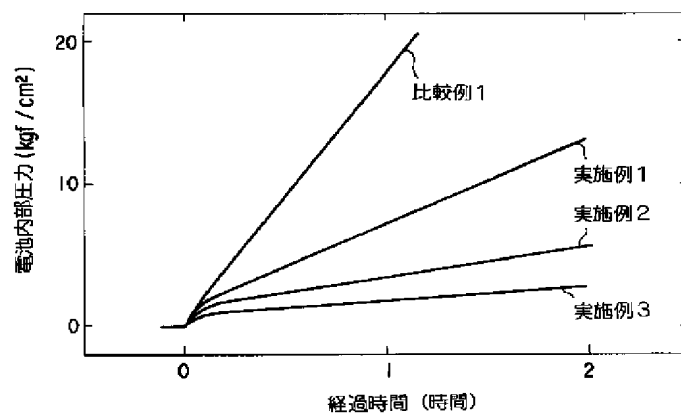
【図1】



【図4】



【図5】



【図6】

